Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

Über den Einfluss von Salzen auf die Wasserlöslichkeit von Schwefelwasserstoff, Jod und Brom.

Inaugural-Dissertation,

die nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Donnerstag, den 30. Juli

um 10½ Uhr vormittags

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

W. H. McLauchlan.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Hans Riesenfeld.**

Herr Dr. phil. **Miles S. Sherrill.**

Mit 1 Figur im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1903.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XLIV. Bd. 5. Heft.

Meinem lieben „Milesy“

gewidmet zur Erinnerung an unsere gemeinsam verlebte Studienzeit in Breslau.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548226_0041

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Geheimen Regierungsrat
Professor Dr. **A. Ladenburg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt:

Einleitung. — H_2S-Partialdruckmessungen. — Löslichkeitsbestimmungen von H_2S, von J_2 und Br_2. — Konzentrationsfunktion. — Relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung. — Zur Molekulartheorie des Lösungsvorgangs. Temperaturkoeffizienten. Löslichkeiten in Gemischen. Zusammenfassung.

Obwohl die vielseitigen Lösungserscheinungen mannigfaltige Untersuchung erfahren haben, ist dieses Studium bisher doch nicht durch Gewinnung einer grundlegenden und abschliessenden Theorie belohnt worden. Die in früherer Zeit herrschende Ansicht, dass der Lösungsvorgang eine chemische Affinitätsäusserung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem sei, ist durch die osmotische Theorie der verdünnten Lösungen in jüngerer Zeit fast ganz in den Hintergrund gedrängt worden, insofern diese Theorie allein eine quantitative Behandlung der verschiedensten Probleme ermöglicht. Speziell das Daltonsche Gesetz der Unabhängigkeit der osmotischen Partialdrucke verschiedener Substanzen in gemeinsamer Lösung hat im Verein mit dem Massenwirkungsgesetz für die Ionengleichgewichte Nernst(2)[1]) in den Stand gesetzt, die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit zweier Salze in gemeinsamer Lösung zu behandeln.

Auffälligerweise haben die grundlegenden Prinzipien, die sich bei dem eben genannten Problem bewährt haben, für das anscheinend viel einfachere Problem einer gemeinsamen Lösung von zwei gegeneinander chemisch indifferenten Stoffen nicht standgehalten, wobei allerdings darauf hingewiesen werden muss, dass die Annahme einer chemischen Indifferenz sich lediglich auf subjektives Ermessen begründen konnte, da nur die stärkern chemischen Affinitäten bisher einer exakten Definition zugänglich sind. Gerade das Studium der Löslichkeitsbeein-

[1]) Litteraturnachweise sämtlich am Schluss der Arbeit.

flussungen chemisch scheinbar indifferenter Körper führt aber mehr und mehr zu dem Schluss, dass eine solche Indifferenz nur in seltenen Fällen, ja vielleicht überhaupt nicht besteht. Als „indifferente“ Stoffe, deren Löslichkeitsbeeinflussung durch andere Stoffe, namentlich Salze in Wasser, untersucht wurden, sind vor allem eine Reihe von Gasen zur Untersuchung gekommen. Setschenow (1) mass die Löslichkeit von CO_2, Steiner (23) von H_2 und Gordon (5) von N_2O in verschiedenen Salzlösungen. Roth (8) verwandte gleichfalls N_2O und wählte als Lösungsmittel Lösungen, in welchen die Dissociation keine oder eine nur sehr kleine Rolle spielte, z. B. Glycerin, Harnstoff, Oxalsäure, Phosphorsäure. Braun (15) arbeitete mit N und N_2O in verschiedenen Salzlösungen und fand, wie auch Roth (8) und Gordon (5), dass die von Jahn (6) aufgestellte Formel zwischen der Löslichkeit α in Wasser, α' in der Lösung und den Normalgehalt M derselben:

$$\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}}$$

für verdünnte Lösungen volle Geltung hatte.

Neben diesen Gasen haben Euler (12) und Rothmund (14) für ihre Untersuchungen Äthylacetat und Phenylthiokarbamid entsprechend angewandt, und W. Biltz (33) hat die letztern Messungen für eine Reihe von Salzen vervollständigt. Diese Verbindungen zeigen nämlich dieselben Gesetzmässigkeiten, wie die vorher erwähnten Gase. Die Untersuchungen ergaben im allgemeinen, dass der Einfluss des Salzes in der Lösung eines andern Körpers additiv für das Kation und das Anion ist. Ferner zeigte sich, dass, wenn die Kationen oder Anionen entsprechend der Grösse ihres Einflusses auf die Löslichkeit geordnet werden, die Reihenfolge ungefähr die gleiche für die verschiedenen Substanzen ist. Es ist auch noch festgestellt worden, dass der Löslichkeitskoeffizient nur abhängig von der Temperatur und der Konzentration des schon in Lösung befindlichen Salzes annähernd proportional ist. Da nun bereits in den angeführten Fällen, wo der auf seine Löslichkeit untersuchte Stoff als sehr indifferent gegen die andern Bestandteile der Lösung angenommen worden war, unzweifelhaft Andeutungen eines Einflusses seiner chemischen Natur, d. h. also nichts anderes als chemische Affinitäten sich ergeben hatten, so erschien es rationell, die Untersuchung auf solche Stoffe auszudehnen, bei denen statt einer chemischen Indifferenz mit grosser Wahrscheinlichkeit das Auftreten, wenn auch schwacher chemischer Affinitäten zu erwarten war, um deren Einfluss erst an solchen Fällen genauer kennen zu lernen, wo er vermutlich leicht messbare Beträge erreichen würde.

In diesem Sinne sind die Untersuchungen von Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) über NH_3 und von Fox (20) über SO_2 unternommen worden, und um das Untersuchungsmaterial in dieser Richtung weiter auszudehnen, wurden in vorliegender Arbeit die Löslichkeiten von H_2S, sowie einige von Br und J ausgeführt, Stoffe, die sich alle dadurch empfahlen, dass sie analytisch leicht bestimmbar und in chemischer Beziehung befähigt sind, Affinitätskräfte zu betätigen.

Schwefelwasserstoff.

Um von einem bestimmten Partialdruck des Gases unabhängig zu sein, wurde zunächst versucht, die Löslichkeit in bekannter Weise aus der Messung des Dampfdruckes von Schwefelwasserstofflösungen zu ermitteln, deren H_2S-Gehalt beliebig gewählt und durch Titration bestimmt werden konnte. Der H_2S-Druck solcher Lösungen konnte dann nach einer dynamischen Methode bestimmt werden, ähnlich wie sie von Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) angewandt worden ist. Der durch die Lösungen zu schickende indifferente Gasstrom, welcher sich beim Durchtritt mit H_2S bis zu dessen jeweiligem Partialdruck beladen hatte, musste dann nach dem Austritt aus der Lösung auf seinen H_2S-Gehalt geprüft werden, wozu sich nach dem Vorgang von Gahl (13), Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) eine Leitfähigkeitsmethode wegen ihrer Genauigkeit und Bequemlichkeit empfahl. Wenn also auch die Untersuchung im Prinzip genau so vorzugehen hatte wie die der letztgenannten Autoren mit NH_3, so erwies es sich doch als nötig, den speziellen Eigenschaften des H_2S gemäss eine erhebliche Zahl von Modifikationen vorzunehmen, die im folgenden wegen mancherlei nützlicher Erfahrungen auf dem Gebiete der gasometrischen Technik ausführlich mitgeteilt seien.

Das mitführende Gas.

Zuerst ergab sich, dass Knallgas nicht angewandt werden konnte, weil H_2S von O_2 oxydiert wird, und zwar verlor ein gemessenes Volumen Knallgas, das durch H_2S-Wasser von einer Konzentration von 60 Millimol pro Liter geleitet wurde, ungefähr 6 % an Volumen. Der Versuch wurde nun so abgeändert, dass ein Knallgasvoltameter benutzt wurde, bei dem H_2 und O_2 sich nicht mischen konnten. Es ist nun leicht möglich, sich entweder des H_2 oder des O_2 zum Versuch zu bedienen, aber das Volumen voltametrisch zu messen, erwies sich als praktisch nicht bequem ausführbar. Die Schwierigkeit lag darin, dass das Niveau der Flüssigkeit an den Elektroden erheblich schwankte, und

diese Änderung liess sich schwer genau feststellen. Mit zwei Manometern wäre es wohl möglich gewesen, den Druck an beiden Niveaus zu messen und dadurch das Volumen des benutzten Gases zu bestimmen, doch wegen der schwierigen und verwickelten Handhabung dieses Apparates wurde er aufgegeben, ein einfacherer gesucht und auch gefunden. Es war dies im Prinzip eine Zelle[1]), deren Anode aus Bleischwamm, deren Kathode aus einem Stück von metallischem Blei bestand. Die Elektroden tauchten in 12 %ige H_2SO_4, welche Schwefelsäurekonzentration gewöhnlich für Akkumulatoren angewandt wird. Diese Zelle lieferte bei der Elektrolyse reinen H_2, weil der Sauerstoff an der Bleischwammelektrode vollständig chemisch absorbiert wurde. Zuerst wurde ein U-förmiges Gefäss verwandt; die Elektroden befanden sich getrennt, jede in einem Schenkel des U-Rohres. Der Schenkel, der die Bleischwammelektrode enthielt, hatte 30 mm Durchmesser und war mit einem durchbohrten Gummistöpsel verschlossen. In der Durchbohrung befand sich ein Stück Glasrohr, oben mit einem Gummischlauch versehen. Die H_2SO_4 wurde in das Rohr gesaugt und sodann der Gummischlauch mit einem Stück Glasstab geschlossen, um die H_2SO_4 in dem Rohr auf dem erhöhten Niveau zu erhalten. Dieser Schenkel war jetzt gasfrei. Wenn nun O unabsorbiert blieb, so musste er in Blasen aufsteigen und hätte in dem engen Rohr leicht bemerkt werden müssen. — Im andern Schenkel befand sich die Kathode. Hier wurde H_2 entwickelt, der zum Versuch diente. Bei den Versuchen zeigte sich nun, dass tatsächlich aller O absorbiert wurde, und dass das gemessene H_2-Gas mit dem Volumen übereinstimmte, das aus der in einem Cu-Voltameter abgeschiedenen Cu-Menge nach dem Faradayschen Gesetz berechnet worden[2]).

Nach längerer Zeit sammelte sich wohl eine Spur $PbSO_4$ im Gefäss an, doch entsprach diese Menge zu wenig H_2-Gas, um in Betracht gezogen werden zu müssen.

Die Bleischwammelektrode, ein Stück einer Pollackplatte, hatte eine ungefähre Oberfläche von 25 qcm und war an beiden Seiten mit Bleischwamm versehen. Ihre Kapazität betrug etwa 2 Ampèrestunden, d. h. da 2·65 Ampèrestunden gleich einem elektrochemischen Äquivalent (95580 Coul.), also gleich ca. 12 l H_2 bei Atmosphärendruck und gewöhnlicher Temperatur sind, so konnten aus diesem Voltameter etwa 9 l Wasserstoff vor Erschöpfung der Bleischwammelektrode entwickelt werden, was für eine grosse Reihe von Versuchen ausreichte. Die Schwamm-

[1]) Für diese Idee bin ich Herrn Dr. M. Mugdan verpflichtet.

[2]) Bei einem Cu-Niederschlag von 0·081 g wurden 1·275 Millimol H_2 erhalten, das Cu repräsentiert 1·274 Millimol.

elektrode wurde aber stets noch lange vor vollständiger Ausnutzung herausgenommen, in einem grössern Gefäss als Kathode neben einer Bleianode neu formiert und so zu weiterer neuer Sauerstoffabsorption befähigt. Wegen der erwiesenen vollständigen Absorption war es überflüssig, die Elektrodenräume voneinander zu trennen, und so wurde als endgültige Versuchszelle eine weithalsige Flasche von etwa 500 ccm Inhalt mit Akkumulatorensäure als Elektrolyten angewandt. Diese Art von Bleischwammzellen ist namentlich zu empfehlen, wenn man reinen H_2 der voltametrisch gemessen werden soll, benutzen will.

Die „Bubbler".

In einer Reihe von Vorversuchen hatte es sich herausgestellt, dass der Schwefelwasserstoff aus seinen wässrigen Lösungen den durchstreichenden Gasstrom ganz erheblich viel schwieriger sättigt, als dies z. B. von Abegg und Riesenfeld (18) beim NH_3 gefunden wurde, wo der Durchtritt durch eine Absorptionsflasche mit nur etwa 100 ccm Lösung genügte, um das mitführende Gas bis zum Partialdruck des NH_3 zu sättigen. Die gleichen Flaschen, die zunächst auch für die Schwefelwasserstofflösungen benutzt wurden, waren völlig unzureichend, und es erwies sich als notwendig, nicht nur erheblich grössere Volume der H_2S-Lösungen zu benutzen, sondern auch die Berührungsflächen zwischen den durchströmenden Gasblasen und der Lösung möglichst gross zu gestalten.

Bei den Walterschen Absorptionsflaschen gewöhnlicher Art, wie sie von Gaus (25), Abegg und Riesenfeld (18) angewandt wurden, ist ein Konstruktionsmangel darin vorhanden, dass der Durchmesser des Schlangenrohres zu klein ist. Dadurch wird nämlich bedingt, dass jede in dasselbe eintretende Blase den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt und beim Aufsteigen die Flüssigkeitssäule in der Art vor sich herschiebt, dass auf dem ganzen Wege der Blase wesentlich die erste Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit unverändert bleibt, das Gas also erstens nur auf der kleinen Fläche des Rohrquerschnittes und zweitens immer mit derselben Flüssigkeitsmenge in Berührung und Austauschbeziehung bleibt. Es ist daher, namentlich wenn die Blasen, wie gewöhnlich in dem Spiralrohr, langgestreckte Säulen bilden, nur bei sehr schneller Diffusion von der Berührungsfläche zwischen Gas und Lösung her möglich, dass eine annähernd vollständige Sättigung der Gasblasen in der Spirale erfolgt. Die benutzten Flaschen wurden daher mit Spiralrohren von solcher Weite ausgerüstet, dass die aus der Gaseintrittsspitze hervortretenden Blasen den Querschnitt nicht ausfüllten und daher auf

dem Wege durch das Rohr mit immer neuen Flüssigkeitsteilen und auf der viel grössern Oberfläche der ganzen Blase in Berührung kommen.

Trotz dieser sehr wirksamen Verbesserungen war es noch immer notwendig, zwei Flaschen von je 1 l Inhalt für die H_2S-Lösungen anzuwenden, um der vollständigen Sättigung sicher zu sein. Diese Sättigungsflaschen, welche also die Lösungen enthielten, deren H_2S-Druck zu messen war, sollen der Kürze wegen im folgenden als „Bubbler" bezeichnet werden. Wegen des verhältnismässig hohen Partialdruckes des Schwefelwasserstoffs änderte sich trotz der grossen Flüssigkeitsmenge die Konzentration in den Bubblern merklich. Die Kosten der Sättigung wurden natürlich zum überwiegenden Teil von dem ersten Bubbler bestritten, der dementsprechend auch sehr erheblich an H_2S-Gehalt verlor. Der zweite Bubbler, der nur noch den seiner stärkern Konzentration entsprechenden Bedarf des Gases an H_2S zu liefern hatte, verlor während eines Versuches noch ungefähr 3—5 %, der erste ca. 10 %. Die Inkonstanz auch des zweiten Bubblers konnte in der Weise unschädlich gemacht werden, dass sowohl vor wie nach dem Versuch eine Probe seines Inhalts titriert wurde und der Mittelwert des H_2S-Gehaltes als der während der Dauer des ganzen Versuches herrschende angesehen wurde. Diese Berechnung wird dadurch gerechtfertigt, dass, wie weiter unten zu zeigen, für die H_2S-Lösungen das Henrysche Gesetz Gültigkeit besitzt.

Der Absorber.

Das Gasgemisch von H_2 und H_2S, das die Bubbler verliess, wurde in ein Absorptionsgefäss geleitet, wo der H_2S zurückbehalten und seine Menge durch die Leitfähigkeitsänderung einer Absorptionsflüssigkeit festgestellt wurde. Diese Flüssigkeit musste die Eigenschaft haben, eine möglichst grosse Leitfähigkeitsänderung mit der Fähigkeit zu vereinen, H_2S zu binden und prompt zurückzuhalten. Als die geeignetsten Lösungen, H_2S intensiv zu absorbieren, erwiesen sich die Alkalihydroxyde. $NaOH$ und KOH zeigen jedoch bei Sättigung mit H_2S eine nicht genügend grosse Leitfähigkeitsänderung, um benutzt werden zu können. NH_4OH ist in dieser Hinsicht etwas geeigneter, aber die Leitfähigkeitsänderung ist hierin nicht den H_2S-Mengen proportional, und ausserdem entweicht wegen der geringern Absorptionsintensität leicht H_2S, und das die Lösung durchströmende Gas führt NH_3 mit weg.

Eine Suspension von $PbSO_4$ oder $AgCl$ in Wasser würde wegen ihrer Unlöslichkeit praktisch keine Leitfähigkeit haben; diese würde aber natürlich von H_2S durch die freigemachte starke Säure sehr bedeutend

werden. Jedoch solche Suspensionen zu benutzen, erwies sich als umständlich. Man müsste das Gas erst auffangen und es mit den Lösungen sorgfältig schütteln, da sie beim einfachen Durchströmen nicht rasch genug wirken, um H_2S zurückzuhalten.

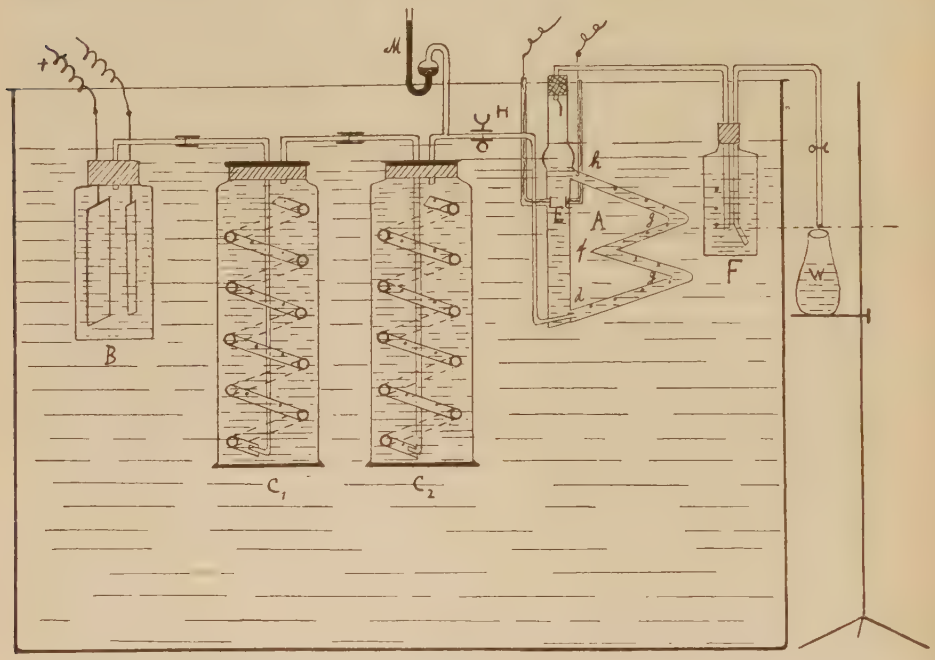
Auch Jodlösung zu benutzen lag nahe, aber ein Versuch lehrte, dass die Leitfähigkeitsänderung geringer, die Absorption des H_2S in dem verwandten Gefäss nicht vollständig und die Ausscheidung von S an den Elektroden bei den genauen Leitfähigkeitsmessungen störend war. H_2S hätte auch volumetrisch bestimmt werden können durch Titration der nicht verbrauchten Jodlösung, aber hier verhinderte die infolge der relativ grossen Konzentration der Flüssigkeit starke S-Ausscheidung die genaue Feststellung des Endpunktes der Reaktion. Eine ähnliche Titriermethode könnte benutzt werden, wenn man H_2S in $NaOH$ leitet, aber die Methode der Bestimmung der Leitfähigkeit ist als die angenehmere und genauere doch vorzuziehen. Es wurde noch eine Reihe anderer Lösungen zu den Versuchen herangezogen, so $HgCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Hg_2(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $CuCl_2$, $CuSO_4$. Dabei wurden folgende Vervielfachungen des Leitvermögens der Salze durch völligen Umsatz mit H_2S gefunden:

Pb-Acetat	2·3
$Pb(NO_3)_2$	2·3
$AgNO_3$	3·46
$CdSO_4$	2
KJ mit J_2 gesättigt	2·6

$HgCl_2$ wurde durch H_2S reduziert und gab Schwefelausscheidung. Von den andern Lösungen erwies sich $CuSO_4$ als die praktischste.

Trotz ihres guten Absorptionsvermögens konnte aber auch diese Lösung nicht das Gasgemisch bis zu ihrer völligen Erschöpfung quantitativ von H_2S befreien, sondern noch ehe die vollständige Cu-Fällung erreicht war, entwich schon etwas H_2S, und es erwies sich daher nötig, um eine möglichst weitgehende Cu-Ausfällung und dementsprechend grosse Leitfähigkeitsänderung zu erzielen, die Form des Absorbers möglichst wirksam zu gestalten. Insbesondere erwies sich die von Gaus (25) und Riesenfeld (18) benutzte Form als völlig unzureichend. Da wegen der Leitfähigkeitsmessungen dauernde Gleichmässigkeit der absorbierenden Lösung in allen ihren Teilen notwendig war, so waren Apparate, die durch Glaswolle, Glasperlen etc. eine Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche und damit der Absorptionskraft erzielen, nicht wohl verwendbar. Anderseits war darauf Gewicht zu legen, dass keine grossen Flüssigkeitsquanta zur Füllung des Absorptionsapparates gebraucht werden, da

sonst entweder sehr viel H_2S durch den Gasstrom transportiert werden musste und dementsprechend den Inhalt der Bubbler erschöpfte, oder es musste die Konzentration der Absorptionsflüssigkeit an $CuSO_4$ so klein genommen werden, dass dadurch ihr Absorptionsvermögen beeinträchtigt wurde.



Nach mancherlei Versuchen wurde schliesslich die Form gewählt, wie sie aus der Figur hervorgeht. Der Inhalt dieses Absorbers betrug 50 ccm. Das Gas tritt durch die Spitze d ein, die so weit hineinragt, dass die Blasen nicht durch E aufsteigen können, sondern gezwungen werden, durch g, f, g, h durchzupassieren. Hierbei wird gleichzeitig die ganze Flüssigkeit im Sinne des Gasstromes, aber natürlich langsamer als dieser, in Bewegung gesetzt, wie die Beobachtung der sich ausscheidenden CuS-Teilchen deutlich macht und so eine fortwährende Rührung erzielt, wodurch die an den Elektroden E von Zeit zu Zeit messbare Leitfähigkeit den Durchschnittszustand der gesamten Flüssigkeit zu beurteilen gestattet. In dem Ausgangsrohr des Absorbers wurde stets ein Stück Bleiacetatpapier angebracht, um sicher zu gehen, dass kein H_2S unabsorbiert entwiche. Die Elektroden E bestanden aus kleinen Platindrahtringen, die durch die Wand eingeschmolzen und gut platiniert waren. Bei Füllung des Apparates mit $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$-Lösung konn-

ten etwa 90 % des Cu durch den Gasstrom ausgefällt werden, ehe Entweichen von unabsorbiertem H_2S bemerkbar wurde. Dieses verhältnismässig günstige Resultat wurde dadurch erzielt, dass es durch einen Kunstgriff gelang, die Gasblasen in dem Absorber ausserordentlich klein zu machen: zunächst erwies es sich als notwendig, die Gaseintrittsspitze d nicht kapillar zu wählen, sondern in eine plötzliche Verengung auslaufen zu lassen, damit nicht der Gasdruck zu gross werden müsste, um den Widerstand der Kapillarität zu überwinden. Ferner zeigte es sich als günstig, die Glaswände des Rohres an der Austrittsöffnung recht dünn zu gestalten, um den Gasblasen möglichst wenig Adhäsionsfläche zu geben und ihnen dadurch die Loslösung von der Spitze zu erleichtern, und schliesslich das wesentlichste war, möglichst nahe hinter (im Sinne der Gasstromrichtung) der Spitze eine Drosselung durch Quetschhahn einzurichten. Der Erfolg hiervon lässt sich nach Professor Abegg, dem ich den Kunstgriff verdanke, in folgender Weise erklären: Bei fehlender Drosselung muss, vom Gasentwickler an gerechnet bis zur Austrittsspitze d, d. h. also im Entwickler und in den beiden grossen Bubblern das Gas immer auf einen solchen Überdruck gelangen, dass es die niemals ganz fehlende Kapillarität an der Austrittsspitze d überwindet. Ist dieser Überdruck erreicht, so vermag die erste Blase aus der Spitze d auszutreten, und da hierbei die Benetzung der Flüssigkeit in der Spitze und damit die Kapillaritätskraft beseitigt wird, so kann sich jetzt der gesamte Gasüberschuss, der sich zur Erzeugung des Überdruckes ansammeln musste, auf einmal durch die Spitze d entleeren; nach Verschwinden des Überdruckes tritt dann wiederum Flüssigkeit in die Spitze zurück, und das Hervortreten von Gasblasen hört wieder so lange auf, bis durch die neue Entwicklung wieder der notwendige Überdruck hergestellt worden ist. Wie man sieht, resultiert hieraus ein abwechselndes Hervortreten und Wiederaufhören der Gasblasen, deren Periode um so grösser ist, je langsamer die Gasentwicklung und vor allem je grösser die Gasräume hinter der Austrittsspitze d sind. Drosselt man jedoch etwa bei H den Gasweg, so ändert sich der Vorgang in der Weise, dass nach Erreichung des durch die Kapillarität erforderten Überdruckes nur so viel Gas auf einmal durch die Spitze d hervortreten kann, wie sich in dem Volumen zwischen H und d überschüssig befindet, während der Überdruck hinter H sich bei genügender Drosselung nicht ausgleichen kann, bevor die Flüssigkeit wieder in der Spitze d die Kapillaritätsgegenkraft geltend machen kann. Man erreicht also mit andern Worten, dass nach Überwindung der Kapillarität auf einmal immer nur so viel Gas austreten

kann, wie dem Überdruck in dem Volumen zwischen H und d entspricht, statt wie vorher in dem gesamten hinterliegenden Apparatensystem. In der Tat gelang es auf Grund dieser Überlegung, ausserordentlich kleine und gleichmässig hervortretende Blasen zu erzielen, die nach einer annähernden Messung je etwa 0·01 ccm Volumen besassen, wodurch ihre Oberfläche, d. h. der Querschnitt, durch den der Austauschverkehr zwischen Gas und Flüssigkeit erfolgt, relativ zum Gasgehalt sehr gross wird.

Zur Ermittlung der von dem Gasstrom transportierten H_2S-Menge diente erstens die Beobachtung, dass die Leitfähigkeit der $CuSO_4$-Lösung nach vollständiger Ausfällung durch H_2S, d. h. Verwandlung in H_2SO_4 die etwa 4·2fache Leitfähigkeit erhält. Es blieb ferner zu ermitteln, ob diese Leitfähigkeitsänderung (wie es bei NH_3 von Gaus gefunden war) der absorbierten H_2S-Menge direkt proportional war. Dies wurde wie folgt festgestellt:

Eine Lösung von $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ wurde in verschiedenen Mengen mit einer $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4-Lösung gemischt und die Leitfähigkeiten der Gemische bestimmt. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 1.

Leitfähigkeit von Gemischen: $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ + $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4.

ccm $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$	ccm $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4	$\frac{a}{1000 - a}$
50·0	0·0	0·618
50	12·5	1·02
50	33·1	1·395
50	50	1·604
33	50	1·813
12·5	50	2·220
5	50	2·442
0	50	2·643

Führt man die Kurve aus, die die gefundenen Werte ergeben, so findet sich, dass sie eine Gerade bildet. Dies zeigt, dass die Leitfähigkeit der H_2SO_4-Menge direkt proportional ist. Dies ist jedoch nur bei verdünnten Lösungen von $CuSO_4$ der Fall. Bei $^1/_{10}$-norm. Lösungen ist sie keine Gerade, sondern konkav gekrümmt, d. h. die Leitfähigkeit der Mischung ist geringer wie die nach der Mischungsregel zu berechnende Summe der beiden reinen Lösungen. Es tritt also in den weniger verdünnten Lösungen eine gegenseitige Verminderung der Dissociation von $CuSO_4$ und H_2SO_4 auf. Zur weitern Feststellung der Beziehungen zwischen Leitfähigkeit und H_2S-Mengen, die die Lösung absorbiert, und

die natürlich den $CuSO_4$-Mengen, die in H_2SO_4 übergeführt werden, entsprechend sind, wurde aus einem bekannten Volumen $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$-Lösung das Cu in einzelnen Abschnitten elektrolytisch ausgefällt. Nach jeder Unterbrechung ward das Cu gewogen und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Es ergaben sich folgende Werte:

Tabelle 2.

Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ bei allmählichem elektrolytischem Ausfällen des Kupfers.

g Cu	$\frac{a}{1000 - a}$
0·00	0·368
0·0071	0·4728
0·0164	0·6474
0·0250	0·8034
0·0296	0·8904
0·0433	1·1413
0·0560	1·3866
0·0623	1·500
0·0640	1·542

Die bei Benutzung des Absorbers sich ausscheidenden CuS-Partikelchen setzten sich stets etwas an den Elektroden fest und änderten dadurch ein wenig die Widerstandskapazität, jedoch nicht so viel, dass man nicht aus der Leitfähigkeit den Zustand der Lösung sehr annähernd beurteilen konnte. Für die genaue Feststellung der Leitfähigkeit am Ende des Versuches, wo der Gasstrom unterbrochen wurde, liessen sich durch Schütteln des Absorbers die Elektroden von dem Niederschlag befreien.

Die Messung des mitführenden Gases.

Nach dem Austritt aus dem Absorber trat das von H_2S befreite H_2-Gas in eine Mariottesche Flasche ein, wie auf der Figur dargestellt, und das durch ihn verdrängte Wasser wurde entweder in einer Bürette aufgefangen und gemessen oder in einer Flasche gewogen. Die Glasrohre in der Mariotteschen Flasche können so angeordnet werden, dass das Gas unter vermindertem Druck eintritt. Das äussere Rohr muss dann seine Öffnung tiefer als das Innere haben. Wenn anderseits beide Öffnungen in gleicher Höhe stehen, wie es bei den folgenden Versuchen der Fall war, so wurde das Gas bei Atmosphärendruck aufgefangen. Das Volumen des verbrauchten H_2 wurde also aus der Menge des verdrängten H_2O berechnet. Es war nicht möglich, den H_2, der den Absorptionsapparat durchlief, mit Hilfe eines Cu-Voltameters zu messen, da infolge der grossen Menge H_2S-Wassers in den Bubblern dort merk-

liche Mengen von H_2 absorbiert wurden und so verloren gingen. Diese Fehlerquelle war im Anfang die Ursache schwankender Resultate, da zuerst die Gasmenge durch Strommessung berechnet wurde. Als sie bemerkt worden, wurde das Gas hinter dem Absorber, wie eben erwähnt, gemessen.

Ausführung der Versuche.

Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Aus FeS hergestellter H_2S wurde in ungefähr zwei Liter Wasser, resp. Salzlösung geleitet, bis diese 10—20 mm pro Liter enthielt. Wenn die Lösung mehr aufgenommen hatte, wurde sie verdünnt, bis sie die geeignete Konzentration an H_2S besass. Sodann wurde die Lösung in die Absorptionsapparate gebracht und diese vor dem Gebrauch eine halbe Stunde in den Thermostaten gestellt. Die H-Zelle wurde darauf mit den Bubblers verbunden und H durchgeleitet, bis alle Luft verdrängt war. Eine Probe wurde sodann herausgenommen und die Konzentration an H_2S genau durch Titration mit verdünnter Jodlösung festgestellt.

Der Absorber, der mit 50 ccm $^1/_{100}$-molar. $CuSO_4$ gefüllt war, wurde mit der Mariotteschen Flasche verbunden und in den Thermostaten gebracht. Der Bubbler wurde mittels eines T-Rohres sowohl mit dem Absorber, wie mit einem Manometer in Verbindung gesetzt, der die Feststellung des im letzten Bubbler herrschenden Druckes gestattete.

Nun wurde Gas entwickelt, bis das Manometer genügend Druck anzeigte. Sodann wurde der Schraubenquetschhahn bei H so lange geöffnet, bis das Gas Punkt d erreichte; in diesem Augenblick wird die Flasche unter die Öffnung der Mariotteschen Flasche gebracht und die Messung begonnen. Dann wurde die Leitfähigkeit der Lösung messend verfolgt und noch in einem Zustande der Absorberlösung aufgehört, bei dem man der vollständigen H_2S-Absorption sicher war (unterhalb $^9/_{10}$ der vollständigen Cu-Ausfällung), dann wurde der Voltameterstrom und dadurch der Gasstrom unterbrochen, nach Schütteln des Absorbers die erreichte Leitfähigkeit α_3 festgestellt und gleichzeitig das aus der Mariotteschen Flasche verdrängte Wasser W gemessen. Mit Hilfe dieser Daten wurde dann die Berechnung des Dampfdrucks folgendermassen ausgeführt:

Bedeutet $(H_2S)_v$ das Volum des H_2S im Bubbler,
$(H_2)_v$ „ „ „ H_2 „ „ „,
$(H_2O)_v$ „ „ „ H_2O-Dampfes im Bubbler,
B den Barometerdruck,
M „ Manometerdruck,

dann ist:

$$\frac{(H_2S)_v}{(H_2)_v + (H_2S)_v + (H_2O)_v} \cdot (B + M) = \text{Dampfdruck } H_2S.$$

Die einzelnen Werte wurden wie folgt erhalten:

Sei $\alpha_1 = \frac{a_1}{1000 - a_1}$ = proportional der Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. H_2SO_4 im Absorber,

$\alpha_2 = \frac{a_2}{1000 - a_2}$ = proportional der Leitfähigkeit von $^1/_{50}$-norm. $CuSO_4$ im Absorber,

$\alpha_3 = \frac{a_3}{1000 - a_3}$ = proportional der Leitfähigkeit des $CuSO_4 + H_2SO_4$-Gemisches am Ende des Versuches,

so ist:

$$\frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} = \frac{\text{mmol } CuSO_4 \text{ gefällt}}{\text{mmol } CuSO_4 \text{ angewandt}} = \frac{\text{mmol } H_2S^1)}{\text{mmol } CuSO_4 \text{ angewandt}};$$

denn mmol $CuSO_4$ gefällt ist gleich mmol H_2S. Wenn 50 Mol $CuSO_4$ genommen wurden, so sind:

$$\text{mmol } H_2S = \frac{\alpha_3 - \alpha_2}{\alpha_1 - \alpha_2} \cdot 0{\cdot}5 = (H_2S)_m$$

Volume H_2S im Bubbler:

$$(H_2S)_m \; 22{\cdot}4 \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + M} \right) = (H_2S)_v.$$

Ist weiter das Volumen des aufgefangenen $H_2O = W$ und T die Tension des Wasserdampfs in der Mariotteschen Flasche, so ist:

$$W \left(\frac{273}{273 + t} \cdot \frac{B - T}{760} \cdot \frac{1}{22{\cdot}4} \right) = (H_2)_m = \text{Anzahl mmol } H_2,$$

die zum Transport des H_2S gedient hatten.

Das Volumen dieses $(H_2)_m$ im Bubbler:

$$(H_2)_m \; 22{\cdot}4 \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + M} \right) = (H_2)_v.$$

Schliesslich ist das Volumen des H_2O-Dampfes im Bubbler:

$$= [(H_2S) + (H_2)_v] \frac{T}{B + M} = (H_2O)_v.$$

Somit ergibt sich der Dampfdruck D. D. des H_2S:

$$\text{D. D. } H_2S = \frac{(H_2S)_v}{(H_2)_v + (H_2S)_v + (H_2O)_v} \cdot B + M,$$

wenn gesetzt wird:

$$22{\cdot}4 \left(\frac{273 + t}{273} \cdot \frac{760}{B + M} \right) = \frac{K}{B + M},$$

[1]) mmol bedeutet Millimol.

$$\frac{(H_2S)_m\left(\frac{K}{B+M}\right)B+M}{\left[(H_2)_m\left(\frac{K}{B+M}\right)+(H_2S)_m\left(\frac{K}{B+M}\right)\right]\left[1+\frac{T}{B+M}\right]}=\frac{(B+M)^2}{\left[1+\frac{(H_2)_m}{(H_2S)_m}\right](B+M+T)}$$

Zuerst wurde auf diese Weise der Dampfdruck von H_2S in reinem Wasser gemessen, um einen Vergleichswert für den Dampfdruck in Salzlösungen zu haben. Dann wurden der Dampfdruck von H_2S in Normallösungen von neun Salzen und in Halbnormallösungen von den vier Salzen bestimmt, die die grösste Dampfdruckerhöhung zeigen.

Tabelle 3.

Lösung	Barom. mm Hg B	Manom. mm Hg M	Volum H_2O W	(H_2S) m mmol übergeführt	Konz. d. H_2S in mmol l im Bubbler	D. D. mm Hg	D. D. konz.	D. D. konz / 7·35
H_2O	761·5	14	57·56	0·302	11·94	88·7	7·35	1·000
„	762·5	14	51·85	0·315	13·5	99·8	7·38	1·003
„	762·6	14	68·91	0·303	10·0	74·7	7·47	1·016
„	763·3	14	46·67	0·302	14·4	105·5	7·32	0·996
„	763·6	14	43·35	0·268	14·00	101·4	7·28	0·990
						Mittelwert:	0·735	
$^1/_2Na_2SO_4$	748·5	14	40·00	0·315	14·3	124	8·67	1·18
$^1/_2K_2SO_4$	761·6	14	38·78	0·308	13·6	126·7	9·30	1·265
$^1/_2(NH_4)SO_4$	751·0	14	32·74	0·322	16·7	149	8·92	1·213
$NaCl$	764	13·2	35·3	0·382	18·8	161	8·57	1·165
KCl	750·4	14	28·59	0·299	18·3	156·2	8·54	1·161
NH_4Cl	753	14	27·44	0·267	19·3	148	7·68	1·06
$NaNO_3$	766	14	53·15	0·324	12·2	100	8·2	1·117
KNO_3	758·8	14	37·31	0·316	16·4	133·7	8·14	1·108
NH_4NO_3	768	14	54·30	0·309	12·6	94	7·45	1·013
$^1/_4Na_2SO_4$	749·8	14	29·90	0·313	18·7	156·5	8·37	1·139
$^1/_4K_2SO_4$	760·8	14	45·73	0·313	13·88	110·8	7·97	1·085
$^1/_4(NH_4)_2SO_4$	745·8	14	42·24	0·293	13·9	111·5	8·03	1·091
$^1/_2NaCl$	759·8	14	30·9	0·405	23·6	186·5	7·9	1·075

Die Konzentration des H_2S betrug nur ca. $^1/_6$ einer gesättigten Lösung, denn bei grössern H_2S-Konzentrationen würde man viel mehr $CuSO_4$ gebraucht haben, um dieselbe Genauigkeit zu erreichen. Dabei würde aber zu viel CuS im Absorber ausgeschieden worden sein, was wegen der Seite 11 erwähnten Beeinflussung der Widerstandskapazität zu vermeiden war, und bei einem grössern Apparat hätte wieder die genügende Durchmischung gefehlt.

Bemerkenswert ist, wie überraschend schnell eine H_2S-Lösung beim Stehen an Gehalt verliert. Dies mag zum Teil durch Oxydation ver-

anlasst werden, wenn Luft zutreten kann, aber auch von einem Entweichen des Gases wegen seines relativ grossen Partialdruckes herrühren. Unmöglich wäre es nicht, die Oxydation durch irgend ein entgegenwirkendes Agens zu hemmen, wie Bigelow (10) für Bisulfit gezeigt hat, doch erwies sich z. B. Mannit in einigen Handversuchen scheinbar als unwirksam. Die Ergebnisse sollen im Zusammenhang mit den folgenden besprochen werden.

Da die soeben beschriebene Methode wegen der speziellen Eigenschaften des H_2S einerseits besondere Vorsicht und wegen der notwenigen Grösse der Bubbler sehr viel Material an Salz erfordert, auch ohne erhebliche Komplikationen keiner grossen Genauigkeit fähig ist, und da anderseits aus den weiter unten zu beschreibenden Messungen die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für die H_2S-Lösungen hervorgeht, so wurden keine weitern Bestimmungen auf diesem Wege vorgenommen, sondern statt dessen übergegangen zu den

direkten Löslichkeitsbestimmungen.

Die verschiedenen Lösungen wurden mit H_2S gesättigt, der aus FeS entwickelt worden war. Die Konzentration an H_2S wurde durch Titration einer Probe mit Jodlösung festgestellt. Um das Gas in alle Lösungen unter demselben Druck eintreten zu lassen, wurde folgende Anordnung getroffen. An ein Stück Glasrohr wurden sechs kleinere Glasrohre im rechten Winkel angeschmolzen. Das grosse Rohr wurde mit dem Gasentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt, und die sechs kleinern Ansatzrohre führten das Gas in die Untersuchungsflaschen, die die Lösung enthielten. Ein dem Zuleitungsrohr entsprechendes Glasrohr leitete den nicht absorbierten H_2S in $NaOH$. Die Absorptionsflaschen befanden sich im Thermostaten, und die Messungen wurden bei 25° ausgeführt. Die erste Flasche enthielt stets reines Wasser, um von der etwas variierenden Zusammensetzung des aus FeS entwickelten Gases unabhängig zu sein. Das Löslichkeitsverhältnis ist sodann der Jodtiter l des gelösten H_2S, dividiert durch den Titer l_0 des in reinem H_2O gelösten H_2S.

Die gefundenen Werte enthält die folgende Tabelle 4, zugleich mit den entsprechenden aus den oben bestimmten Dampfdrucken berechneten Werten:

Tabelle 4.

Lösung	$\frac{l}{l_0}$ ber. aus D. D.	$\frac{l}{l_0}$ gefunden
$^1/_2$-n. Na_2SO_4	0·847	0·73
$^1/_2$-n. K_2SO_4	0·791	0·78

Lösung	$\frac{l}{l_0}$ ber. aus D. D.	$\frac{l}{l_0}$ gefunden
$^1/_2$-n. $(NH_4)_2SO_4$	0·823	0·82
n. $NaCl$	0·858	0·847
n. KCl	0·861	0·853
n. NH_4Cl	0·957	0·960
n. $NaNO_3$	0·896	0·893
n. KNO_3	0·903	0·913
n. NH_4NO_3	0·987	0·990
$^1/_4$-n. Na_2SO_4	0·878	0·855
$^1/_4$-n. K_2SO_4	0·922	0·890
$^1/_4$-n. $(NH_4)_2SO_4$	0·918	0·91
$^1/_2$-n. $NaCl$	0·931	0·930
n. $NaBr$		0·935
n. KBr		0·945
n. NH_4Br		1·00
n. KJ		0·98
n. $NH_4C_2H_3O_2$		1·09
$^1/_2$-n. HCl		0·975
$^1/_2$-n. H_2SO_4		0·905
1-n. $C_4H_6O_6$		0·944
3-n. $C_4H_6O_6$		0·858
1-n. $(NH_2)_2CO$		1·02
rein $C_3H_5(OH)_3$		0·863

Wenn das Henrysche Gesetz einerseits für das reine Wasser, anderseits für die Salzlösungen gegenüber H_2S gilt, so sollte der reziproke Wert des bei irgend einer H_2S-Konzentration gefundenen Verhältnisses der H_2S Dampfdrucke Wasser : Salzlösung übereinstimmen mit den bei beliebigem aber gleichem H_2S-Druck gefundenen Verhältnis der Löslichkeiten des H_2S in Wasser und Salzlösung.

Ein Vergleich der direkt gemessenen Löslichkeiten und der aus dem Dampfdruck berechneten, zeigt im allgemeinen beste Übereinstimmung und erweist somit die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für H_2S in unsern Flüssigkeiten. Die grosse Abweichung bei Na_2SO_4 ist zweifellos durch einen experimentellen Fehler der Dampfdruckmessungen zu erklären. Überhaupt dürfen die direkten Löslichkeitsbestimmungen wegen der viel geringern Fehlerquellen hiernach als die bessern betrachtet werden. Von den verschiedenen untersuchten Lösungen zeigen alle mit Ausnahme von $NH_4C_2H_3O_2$, $(NH_2)_2CO$ und NH_4Br eine Abnahme der Löslichkeit, die zwischen Na_2SO_4, das die grösste zeigt, und NH_4Br schwankt, welches einem dem Wasser gleichen Löslichkeitskoeffizienten ergibt.

Bemerkenswert ist, dass, obgleich mehrere andere Gase (CO, CO_2,

H_2, N_2) in Glycerin sehr wenig löslich sind (s. Just(16) und Skirrow (19)), H_2S eine Ausnahme bildet, und ungefähr die gleiche Löslichkeit in Glycerin wie im normalen $NaCl$ oder KCl zeigt.

Die weitere Diskussion soll im Zusammenhang mit den zunächst anzuführenden anderweitigen Bestimmungen folgen.

Löslichkeit von Jod und Brom.

Zu weiterm Studium der Löslichkeit in Salzlösungen wurden Jod und Brom gewählt, da hier erhebliche chemische Affinitätsäusserungen zu erwarten waren, anderseits sie sich leicht quantitativ bestimmen lassen. Es kamen dieselben Salzlösungen wie bei H_2S auch hier zur Anwendung. Jod wurde in fein zerriebenem Zustande in 50, resp. 100 ccm Lösung gebracht und im Thermostaten (25°) geschüttelt. Die Sättigung war in ca. drei Stunden erreicht. Hieraus pipettierte Proben wurden dann gegen $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Bestimmungen mit Brom wurden analog ausgeführt, nur wurde die Probe mittels einer Jakowkin(11)-Rütingschen Pipette entnommen, (nach zehnfacher Verdünnung) in eine KJ-Lösung gebracht und das ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tabelle 5 und 6 zusammengestellt. Die erste Reihe bedeutet die ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung, die zur Titration von 1 ccm gesättigter Lösung verbraucht wurde, die zweite Reihe enthält die Normalität an J, resp. Br, die dritte gibt, zum Vergleich mit Jakowkinschen(11) Zahlen, die Konzentration der gesättigten Lösungen in Grammen pro Liter.

Die Betrachtung der Tabellen ergibt, dass sowohl beim Brom wie beim Jod Löslichkeitserniedrigungen nur bei den Natrium- und Kaliumsulfaten und -nitraten vorhanden sind, für das Jod ausserdem noch beim Ammoniumsulfat. Die Ammoniumsalze zeigen durchweg, namentlich beim Brom, eine so ausserordentliche Steigerung des Lösungsvermögens, dass hier zweifellos ein chemischer Effekt die Ursache ist, der beim Brom entsprechend seiner grössern Affinität im Vergleich zum Jod erheblich stärker auftritt. Dass dieser Effekt auch beim Ammoniumsulfat dem Jod gegenüber vorhanden ist, lässt sich trotz der Löslichkeitsverminderung noch erkennen, da diese im Vergleich zu den andern Sulfaten auffallend klein ist. Hier tritt offenbar eine Superposition der Löslichkeitsverminderung über den löslichkeitserhöhenden chemischen Effekt zu Tage. Die Löslichkeitserhöhungen, welche durch die Halogensalze bewirkt werden, sind bekanntermassen in erster Linie auf die Fähigkeit der Komplexbildung der freien Halogene mit Halogenionen zurückzuführen. Unsere Zahlen zeigen aber gleichzeitig, dass dies nicht

Tabelle 5.

Löslichkeit von Jod bei 25° C. in Salzlösungen.

Salz	10 ccm = $Na_2S_2O_3$	Normalität an J	g J per Liter
H_2O	5·1	0·0022	0·279
$^1/_2$-n. Na_2SO_4	3·8	0·00126	0·160
$^1/_2$-n. K_2SO_4	4·35	0·00188	0·238
$^1/_2$-n. $(NH_4)_2SO_4$	4·5	0·00194	0·246
n. $NaNO_3$	4·7	0·00203	0·257
n. KNO_3	4·85	0·00209	0·266
n. NH_4NO_3	5·6	0·00242	0·375
n. $NaCl$	10·5	0·00453	0·575
n. KCl	12·2	0·00527	0·658
n. NH_4Cl	13·4	0·00580	0·735
n. $NaBr$	60	0·0259	3·29
n. KBr	69·3	0·0295	3·801
n. NH_4Br	73	0·03157	4·003
n. $NH_4C_2H_3O_2$	8·1	0·00347	0·440
0·7-n. $(NH_4)_2C_2O_4$	18	0·00773	0·980
0·9-n. H_3BO_3	5·46	0·00236	0·300

Tabelle 6.

Löslichkeit von Brom bei 25° C.

Salz	$Na_2S_2O_3$-Titer für 1 ccm Br-Lösung	Normalität	g/Liter	*Jakowkin*
H_2O	9·81	0·424	33·95	34·00
$^1/_2$-n. Na_2SO_4	6·63	0·286	23·90	25·07
$^1/_2$-n. K_2SO_4	7·017	0·310	24·80	25·14
$^1/_2$-n. $(NH_4)_2SO_4$	22·45	0·971	77·7	—
n. $NaNO_3$	8·09	0·3495	28·00	28·80
n. KNO_3	8·37	0·362	28·95	—
n. NH_4NO_3	15·85	0·688	55·15	—
n. $NaCl$	16·2	0·701	55·90	—
n. KCl	16·6	0·718	57·40	—
n. NH_4Cl	23·8	1·028	82·2	—
n. $NH_4C_2H_3O_2$	98	4·26	340·5	—
n. KBr[1])	—	1·105	—	—
1 Mol H_2SO_4[1])	—	0·366	—	—

der einzige Grund ist, denn sonst müssten die Kalium- und Natriumsalze gleich stark wirken, was nicht der Fall ist.

Die spezifische Wirkung der Ammoniumsalze tritt überall deutlich hervor. Betreffs dieser letztern lag es nahe anzunehmen, dass die Hydrolyse eine Rolle spielt, indem das hierdurch freigewordene Ammoniak

[1]) Wildermann, Diese Zeitschr. **11**, 421 (1893); gültig für 22°.

mit den Halogenen in Reaktion tritt, und eine gewisse Bestätigung für diese Vermutung findet sich darin, dass sowohl für das Jod wie das Brom die Löslichkeitserhöhung durch die Ammoniaksalze mit der Schwäche ihres Anions zunimmt.

Um der chemischen Einwirkung des Broms auf die Ammoniumsalze noch etwas näher zu treten, wurden folgende Versuche angestellt:

Reines Wasser zeigt durch Sättigung mit Brom ein bedeutendes Anwachsen der Leitfähigkeit und reagiert mit $AgNO_3$, woraus sich entnehmen lässt, dass sofort eine Reaktion mit H_2O erfolgt, vermutlich unter Bildung von HBr und $HBrO$ analog wie das von Jakowkin(11) für das Cl_2 festgestellt worden ist. Die momentane Bildung starker Säure wurde ferner auch durch die Einwirkung von Brom auf Ammoniumkarbonatlösung festgestellt, wobei sofort eine starke CO_2-Entwicklung erfolgt, die zweifellos der Bildung von Bromwasserstoff und $HBrO$ zuzuschreiben ist. Hinzufügung von Brom zu freiem Ammoniak gab ebenfalls nicht sofort die Farbe des freien Br, sondern die Lösung wurde erst bei grossem Überschuss an Br_2 gelb. Verjagte man danach durch einen Luftstrom das freie Br so lange, bis die Lösung gänzlich farblos erschien, so zeigte die zurückbleibende Lösung einen sehr starken Bromidgehalt mit $AgNO_3$ an, viel stärker als bei einem Parallelversuch mit reinem Wasser der Fall war. Dass die Lösung trotzdem durch Vermittlung von KJ sich mit $Na_2S_2O_3$ titrieren lässt, erklärt sich wahrscheinlich daraus, dass das Hypobromit eine dem freien Br äquivalente Oxydationswirkung ausübt, so dass man die Titrierbarkeit also nicht als das Anzeichen für eine umkehrbare Reaktion anzusehen braucht. Eine genauere chemische Untersuchung wurde jedoch aufgegeben, da sie zu weit von dem Ziele dieser Untersuchung abgeführt hätte.

Schliesslich sei noch auf den Vergleich der Löslichkeitszunahme hingewiesen, die die Chloride einerseits gegen Jod, anderseits gegen Brom bewirken. Sie sind im letztern Fall sehr erheblich viel grösser, indem sie sich auf ca. 0·3 Mol belaufen, während sie beim Jod nur ungefähr 0·003 betragen. Diese Zahlen bringen nichts wesentlich Neues gegenüber der eingehenden Untersuchung von Jakowkin.

Nach Jakowkin(7) sind folgende die den thermolytischen Dissociationskonstanten reziproken Konstanten für die Bildung der Polyhalogenkomplexe[1]):

[1]) Z. B. $k(J_2, J')$ ist definiert durch: $J_3' = k.(J_2).(J')$.

$k(J_2, J') = 735,$
$k(J_2, Br') = 12{\cdot}8, \qquad k(Br_2, Br') = 15{\cdot}4$[1]),
$k(J_2, Cl') = 2{\cdot}27. \qquad k(Br_2, Cl') = 1{\cdot}35.$

Danach sollte J_2 von Chloriden weiter gebunden werden als Br_2, also stärker löslich sein. Möglicherweise klärt die Bildung höherer Polyhalogenverbindungen, auf deren Existenz Jakowkin(7) wie alle frühern Forscher geführt werden, diesen Widerspruch auf. Mit unsern Zahlen direkt vergleichbare Werte von Jakowkin scheinen nicht vorhanden, da er stets mit an Halogen ungesättigten Lösungen gearbeitet hat.

Die Konzentrationsfunktion.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes in Wasser von der Konzentration des zugesetzten Salzes ist mehrfach untersucht worden, ohne dass sich eine gleichförmige Beziehung ergeben hat. Für N_2 und N_2O ist von Jahn(5) konstatiert worden, dass die relative Löslichkeitserniedrigung proportional der $^2/_3$-Potenz der Salzkonzentration ist. Rothmund(14) neigt aber der Ansicht zu, dass für geringere Salzkonzentrationen etwa bis 1-normal aufwärts die Erniedrigung einfach linear der Konzentration proportional ist. Diese Annahme wird erstens durch Rothmunds(14) Versuche selbst gestützt, wie auch durch die Untersuchung von Fox(20), der sogar bis 3-normal die Löslichkeitsänderung der Salzkonzentration proportional fand. Allerdings ist hier zweifellos der wesentliche Teil der Löslichkeitsänderung der Bildung einer chemischen Verbindung zwischen Salz und Gelöstem zuzuschreiben, die proportional der genannten Konzentration vor sich geht. Es wäre also immerhin möglich, dass derjenige (kleine) Teil der Löslichkeitsbeeinflussung, der noch neben dieser Komplexbildung vorhanden ist, eine andere Konzentrationsfunktion ergibt, was nur wegen der Geringfügigkeit dieses Effekts nicht deutlich in die Erscheinung treten kann. Für NH_3 fanden Abegg und Riesenfeld(18) bis zur Konzentration 1·5-normal in den meisten Fällen eine ziemlich ausgesprochene Linearität; sie bemerken aber, dass dies nicht streng zutrifft, und dasselbe gilt sowohl für die Rothmundschen Messungen(14) an Phenylthiokarbamid, wie von Euler(12) an Äthylacetat. Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Messungen, um diese Konzentrationsfunktion für H_2S und Br_2 festzustellen.

[1]) Es scheint nach der Grösse von J_2, J' und Br_2, Br', dass diese Komplexe vor den mit ungleichen Bestandteilen bevorzugt sind. Man vergleiche hierzu die Ausführungen von Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 478ff. (1899).

Tabelle 7.

Relative Löslichkeitserniedrigung von H_2S als Konzentrationsfunktion der Zusätze.

	Harnstoff		$^1/_2(NH_4)_2SO_4$		$^1/_2K_2SO_4$	$^1/_2Na_2SO_4$	$NaCl$	Weinsäure			$^1/_2H_2SO_4$	
n	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$	n	$\frac{l}{l_0}$	$\frac{l_0-l}{nl_0}$
0·25	—	—	0·96	0·16	0·20	0·24	0·14	—	—	1	0·905	0·095
0·5	1·01	— 0·02	0·91	0·18	0·22	0·28	0·14			2	0·865	0·075
1	1·02	0·02	0·82	0·18	0·22	0·27	0·15	0·945	0·055	3·66	0·78	0·06
2	1·04	0·02	0·695	0·15	—	—	—	—	—	5·40	0·63	0·055
3	1·06	0·02	0·555	0·15	—	—	—	0·857	0·047	7·1	0·545	0·050
4	—	—	0·485	0·13	—	—	—	—	—	10·55	0·513	0·0367
5	1·075	0·015	—	—	—	—	—	—	—	17·0	0·525	0·028

Tabelle 8.

Äquivalente Löslichkeitserniedrigung für Brom in verschiedenen Konzentrationen von K_2SO_4, Na_2SO_4 und $NaNO_3$, berechnet aus Löslichkeitsmessungen von Jakowkin (7).

Normalität	g Br per Liter	$\frac{l_0-l}{nl_0}$
	K_2SO_4.	
$^1/_1$	25·14 [1]	0·268
$^1/_2$	29·44	0·273
$^1/_4$	31·46	0·298
$^1/_8$	32·70	0·306
$^1/_{16}$	33·10	0·423
	Na_2SO_4.	
$^1/_1$	25·07 [2]	0·262
$^1/_2$	29·20	0·282
$^1/_4$	31·33	0·314
$^1/_8$	32·94	0·250
$^1/_{16}$	32·26	0·408
	$NaNO_3$.	
$^1/_1$	28·80 [3]	0·153
$^1/_2$	31·35	0·156
$^1/_4$	32·62	0·162
$^1/_8$	33·33	0·157
$^1/_{16}$	33·74	0·133
	$NaCl$ (nach W. Biltz, 33).	
		5·3
$^1/_2$		4·4
$^1/_4$		4·1
$^1/_8$		3·9
	KCl (I),	KCl (II).
$^1/_8$	4·1	4·5
$^1/_4$	4·7	5·0
$^1/_2$	3·6	3·4
$^1/_1$	3·3	3·5

[1] Nach Tabelle 6 von mir gefunden: 24·8.
[2] Nach Tabelle 6 von mir gefunden: 23·9.
[3] Nach Tabelle 6 von mir gefunden: 28·0.

Aus diesem geht hervor, dass bei mittlern Konzentrationen in der Tat auch hier die Linearität nahezu gilt, eine Abnahme der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung jedoch sowohl nach der Seite sehr kleiner Konzentrationen hin bemerkbar, wie es übrigens auch aus den Rothmundschen Zahlen (14) hervorgeht[1]), anderseits nach zunehmenden Konzentrationen, wo aber wieder die Frage bleibt, ob die Arrheniussche oder Raoultsche Konzentrationsrechnung die rationellere ist. Die vorliegenden Zahlen sind auf Grund der Arrheniusschen Berechnungsweise (Mol pro Liter) gewonnen worden. Da jedoch die Raoultsche Konzentrationszählung sich nach wachsenden Konzentrationen immer mehr in dem Sinne von der Arrheniusschen entfernt, dass die Raoultschen Zahlen grösser werden, so würde offenbar die Abnahme der äquivalenten Löslichkeitsänderung nach höhern Konzentrationen noch grösser werden.

Bemerkenswert erscheint, dass die Abnahme der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung bei den beiden untersuchten Säuren, Weinsäure und vor allem Schwefelsäure, erheblich grösser erscheint, als für die Neutralsalze. Auffällig konstant zeigt sich die geringe Löslichkeitserhöhung, die Harnstoff gegen H_2S bewirkt, und schliesslich die hier wiedergegebenen Versuche von Jakowkin (11), der für die beiden Sulfate gegenüber Brom bereits in demjenigen Konzentrationsgebiet ein auffälliges Sinken der äquivalenten Löslichkeitserniedrigung findet, wo für die andern Stoffe noch vollständige Konstanz vorhanden ist. Beim $NaNO_3$ findet er allerdings wieder die Konstanz, die in diesem mittlern Konzentrationsgebiet die Regel zu sein scheint. Es ist nach seinem Befunde bei $NaNO_3$ kaum anzunehmen, dass das starke und regelmässige Ansteigen nach der Verdünnung zu etwa auf Versuchsfehler zu schieben sei. Übrigens zeigt auch die genauere Betrachtung der Bestimmungen von W. Biltz (33) in vielen Fällen ein starkes Ansteigen der Grösse $\frac{l_0 - l}{n l_0}$ in verdünnten Lösungen, das auch hier ausserhalb der Versuchsfehler zu liegen scheint.

Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung.

Wir wollen trotz dieser Vorsicht heischenden Tatsachen nach dem Vorgang von Rothmund (14) ebenfalls die äquivalente Löslichkeitserniedrigung als eine für Salze charakteristische Grösse ansehen und die aus unsern Zahlen zu berechnenden Werte dieser Grösse mit den von Rothmund (14), Abegg und Riesenfeld (18), Fox (20) und Biltz (33)

[1]) Obwohl hier die Versuchsfehler der experimentellen Bestimmung am leichtesten Irrtümer ergeben können.

gewonnenen vergleichen[1]), welchem Zweck die folgende Tabelle dient. Dabei sind für *Br* nur diejenigen Zahlen mit einbezogen worden, bei denen eine Löslichkeitserniedrigung in Frage kommt, während die grossen chemischen Löslichkeitserhöhungen hier nicht in Parallele gesetzt werden können.

Tabelle 9.

	H_2S 25°	NH_3 25°	Phenylthio-karbamid 20°	J 25°	CO_2	H_2	$C_2H_5C_2H_3O_2$	N_2O	SO_2 25°	Br 25°
$^1/_2 Na_2SO_4$	0·27	(0·21)	0·41	0·255	0·32	0·27	0·43	0·30	0·048	0·29
$^1/_2 K_2SO_4$	0·22	0·23	0·37	0·15	—	—	—	—	—	0·27
$^1/_2 (NH_4)_2SO_4$	0·18	0·17	0·28	0·12	—	—	—	—	— 0·033	—
$NaCl$	0·153	0·11	0·28	—	0·21	0·21	0·34	0·24	—	—
KCl	0·147	0·134	0·24	—	—	0·20	—	0·22	— 0·099	—
$NaNO_3$	0·107	(0·10)	0·10	0·115	0·10	0·20	—	—	—	0·18
KNO_3	0·087	0·14	0·08	0·05	0·09	0·19	0·12	—	— 0·059	0·15
$NaBr$	0·065	0·08	—	—	—	—	—	—	—	—
KBr	0·055	0·096	0·15	—	—	—	—	—	— 0·19	—
NH_4Cl	0·04	0·02	—	—	—	—	—	—	—	—
KJ	0·02	0·06	— 0·05	—	—	—	—	—	—	—
NH_4NO_3	0·01	—	— 0·07	— 0·10	0·03	—	—	—	— 0·067	—
NH_4Br	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$NH_4C_2H_3O_2$	— 0·09	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	0·23	—	—	—	—	—	—	—

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Reihenfolge der verschiedenen gelösten Stoffe mit Ausnahme von NH_3 und SO_2 dieselbe ist, soweit Bestimmungen darüber vorhanden sind. SO_2 ist wegen seiner deutlichen chemischen Einwirkung auf die Anionen nicht mehr mit den übrigen Substanzen zu vergleichen, zumal es sich bei ihm ja auch lediglich um Löslichkeitserhöhungen handelt. Das Ammoniak zeigt keine so ausgesprochene chemische Aktivität wie das SO_2, jedoch ist es bekannt als ein Stoff, der mit den Kationen Komplexbildungen eingeht. Hierauf könnte man vielleicht zurückführen, dass das Ammoniak in den Natriumsalzen immer eine grössere Löslichkeit zeigt, als in Kaliumsalzen, während für alle andern Stoffe die Reihenfolge dieser Alkaliionen gerade die umgekehrte ist.

Auffällig ist ferner, dass für alle Stoffe, ausser SO_2, die Wirkungen von K und Na einander sehr nahe liegen und wesentlich grösser als die des NH_4 sind, während Fox (20) für SO_2 gerade umgekehrt einen sehr erheblichen Unterschied zwischen Na einerseits und K und NH_4

[1]) Dabei sind im Falle der Variabilität die Grössen von $\frac{l_0 - l}{n l_0}$ für $n = 1$ äquivalent-normal benutzt worden, um nicht den bei höhern Verdünnungen empfindlicher werdenden Versuchsfehlern einen zu grossen Einfluss einzuräumen.

anderseits fand, welche beiden letztern in diesem Falle fast die gleiche Wirkung ausübten.

Vergleicht man ferner die Zahlenwerte der äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen, so findet man zwar in absolutem Masse keine erheblichen Unterschiede, doch sind die Schwankungen von einem gelösten Stoff zum andern im Verhältnis zur Grösse des Gesamteffekts doch viel zu gross, als dass man von einer annähernden Gleichheit dieser Zahlen sprechen dürfte. In vielen Fällen ist eine solche allerdings vorhanden, aber wie man sich überzeugt, über die Tabelle ganz regellos verteilt, so dass z. B. für zwei gelöste Stoffe ein Salz die gleiche Wirkung, ein anderes sehr verschiedene ausübt, und wieder ein Salz für ein gelöstes Stoffpaar sehr nahe dieselbe Wirkung besitzt, während es einem andern Stoffpaar gegenüber sehr verschieden wirkt.

Konowalow (27) glaubte, für die NH_3-Löslichkeiten gefunden zu haben, dass sie durch Salze in der Ordnung der Atomgewichte ihrer Metalle beeinflusst werden. Wie man sich aber leicht überzeugt, ist das für die andern gelösten Stoffe nicht der Fall, wie die Reihenfolge Na, K, NH_4 aufs deutlichste zeigt. Alles in allem genommen, scheint es nach dem vorhandenen Material noch unmöglich, eine umfassende Gesetzmässigkeit aufzufinden, nur so viel ist deutlich, dass, wie schon aus andern Untersuchungen hervorgeht, ein additives Schema derart zu Grunde liegt, dass namentlich die Anionen sich gegenüber den verschiedenen Stoffen in die Reihenfolge SO_4, NO_3, Cl, Br, J ordnen lassen, soweit es nicht auf eine direkte chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Salz anzukommen scheint.

Zur Molekulartheorie des Lösungsvorganges.

Wir wollen nun noch versuchen, die Konsequenzen einer Anschauung über den Lösungsvorgang zu ziehen, die schon sehr alt ist und z. B. auch von Guldberg und Waage in ihrer Abhandlung über das Massenwirkungsgesetz vertreten wird, nämlich die Lösungen als chemische Verbindung von Gelöstem und Lösungsmittel zu behandeln. Zu dieser Ansicht wurde auch Setschenow (1) geführt, als er die Beeinflussung der CO_2-Löslichkeit in salzhaltigem Wasser untersuchte. Er kommt zu dem Schluss, dass „die Salzlösung als eine Art höchst schwacher chemischer Verbindung von Salz und Wasser“ zu betrachten sei, und analog muss auch die Lösung des Gases u. s. w. als eine Verbindung von Wasser und diesem angesehen werden. Wenn Gas und Salz gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, so muss sich demnach ein Gleichgewichtszustand herausbilden, bei dem jeder der beiden gelösten Stoffe

einen Teil des Wassers für sich mit Beschlag belegt. Es muss daher eine gegenseitige Löslichkeitsverminderung zu stande kommen, sofern etwa auch die beiden gelösten Stoffe untereinander eine Verbindung einzugehen im stande sind. Diese Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung ist theoretisch und experimentell von Rothmund und Wilsmore (28) bewiesen und im vorliegenden molekular-theoretischen Sinne von Abegg (29) gedeutet worden.

Um hiernach das Lösungsvermögen einer Salzlösung ermessen zu können, kommt es also darauf an, sich die Kenntnis der aktiven Masse des frei bleibenden (nicht mit Salz in Verbindung getretenen) Wassers anzueignen.

Nernst hat thermodynamisch bewiesen, dass die aktive Masse des Wassers in seinen Lösungen dem Dampfdruck proportional ist, und da nach dem bekannten Raoultschen Gesetz der Dampfdruck aus der molekularen Konzentration (unter Berücksichtigung der Dissociation) quantitativ berechnet werden kann und für eine Normallösung eines binären Elektrolyten von nahezu vollständiger Dissociation weniger als 4 % gegen den des Wassers erniedrigt ist, so sieht man, dass die Erklärung der Wasserbindung für die beobachteten Löslichkeitserniedrigungen durch Salze keineswegs hinreicht, da sie z. B. für Normallösungen von Sulfaten in der Grössenordnung von 20 % liegen.

Man kommt also auch auf diesem Wege nicht um die Annahme herum, dass spezifische abstossende, der Affinität entgegengesetzte Wirkungen zwischen Salz und gelöstem Stoff wirksam sein müssen.

Welcher Art dieselben sind, ob z. B. die Elektrostriktion eine Rolle spielt, das mag vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist aber klar, dass jede selbständige Reaktion des gelösten Stoffes mit dem Salz als Resultat eine Löslichkeitserhöhung, niemals aber eine grössere Löslichkeitsverminderung herbeiführen kann, als soeben gemäss der Dampfdruckerniedrigung berechnet wurde.

Temperaturkoeffizienten.

Um ein Urteil darüber zu gewinnen, wie weit solche spezifische Wirkungen zwischen gelöstem Stoff und Salz in Frage kommen, kann die von Rothmund (14) und nach seinem Vorgang von Abegg und Riesenfeld (18) und von Fox (20) verwendete Methode dienen, den Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitserniedrigung festzustellen, denn Rothmund (14) hat gezeigt, dass für den Fall, dass die relative Löslichkeitserniedrigung von der Temperatur unabhängig ist, die Wärmetönung der Gaslösung einerseits in Wasser, anderseits in der

Salzlösung dieselbe ist, so dass kein Wärmeeffekt durch eine etwaige Wechselwirkung zwischen Gas und Salz innerhalb der Lösung entsteht.

Die citierten Untersuchungen von Abegg und Riesenfeld (18) und Fox (20) haben in Ergänzung hier ergeben, dass umgekehrt überall da, wo aus der Löslichkeitszunahme eine Reaktion zwischen dem Salz und dem gelösten Stoffe sicher oder mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, auch eine Veränderlichkeit der relativen Löslichkeitserniedrigung mit der Temperatur sich einstellt, und somit das Eintreten einer Wärmetönung durch die Wechselwirkung zwischen Salz und gelöstem Stoff erweist.

Aus diesem Grunde wurden auch hier einige Temperaturkoeffizienten für Jodlöslichkeiten ermittelt, die in der folgenden Tabelle 10 angeführt sind.

Tabelle 10.

Temperaturkoeffizienten.

ccm $Na_2S_2O_3$ für 10 ccm Lösung gesättigt an Jod bei verschiedenen Temperaturen.

	12·5°	20°	25°
H_2O	3·73	4·85	5·45
n. $NaCl$	7·9	10·3	11·38
n. KCl	8·6	11·1	12·6
n. KBr	52·8	65·6	72·2
n. KF	(2·1)	(4·7)	
	$\frac{l_0}{l}$.		
n. $NaCl$	2·12	2·08	2·08
n. KCl	2·36	2·29	2·33
n. KBr	14·1	13·5	13·4
n. KF	(0·563)	(0·97)	

Titer für Na_2SO_4 und K_2SO_4 gesättigt mit J_2 bei verschiedenen Temperaturen.

50 ccm Lösung = ccm $Na_2S_2O_3$.

	17°	25°
H_2O	21·7	27·8
$^1/_2$-n. Na_2SO_4	15	19·6
$^1/_2$-n. K_2SO_4	16·9	21·5
	$\frac{l}{l_0}$.	
$^1/_2$-n. Na_2SO_4	0·69	0·70
$^1/_2$-n. K_2SO_4	0·78	0·77

Die Bestimmungen enthalten sowohl Salze, bei denen eine Löslichkeitserniedrigung vorliegt, nämlich Na_2SO_4 und K_2SO_4, wie einige Haloide, bei denen infolge der bekannten und erheblichen Komplexbildung eine Reaktion zwischen Salz und gelöstem Stoff sicher ist.

Wie man aus dem Vergleich der Werte $\frac{l}{l_0}$, resp. $\frac{l_0}{l}$ ersieht, sind die Variationen für die verschiedenen Temperaturen jedoch ausserordentlich gering, sowohl im ersten, wie im zweiten Fall, und wir sehen hieraus, dass auch in solchen Fällen, wo zweifellos eine Reaktion vorliegt, der Temperaturkoeffizient sehr klein oder Null sein kann, oder, was dasselbe sagt, dass die Reaktionen einer ausserordentlich kleinen Wärmetönung entsprechen.

Man darf also zwar das Vorhandensein eines Temperaturkoeffizienten als Beweis für das Vorhandensein einer Wärmetönung und damit einer Reaktion zwischen Salz und gelöstem Stoff betrachten, darf aber nicht das Fehlen eines Temperaturkoeffizienten als Beweis einer fehlenden Reaktion ansehen, sondern muss bedenken, dass eine solche selbst in erheblichem Umfange nahezu ohne Wärmetönung sich abspielen kann.

Die Werte für KF sind eingeklammert, weil sie nicht einwandsfrei sind, denn es fand sich, dass eine zunächst ganz neutrale Lösung dieses Salzes nach einiger Zeit alkalisch wurde, wenn sie in einem Glasgefäss gestanden hatten. Die Versuche bei 12·5° wurden bei nur einstündigem Schütteln erhalten und dürften deshalb als annähernd richtig gelten, während die bei 20° ausgeführten über Nacht geschüttelt worden waren, wo wegen der längern Dauer und der höhern Temperatur der Angriff auf das Gas erheblich weiter gegangen sein müsste. Im letztern Fall ist also der höhere $Na_2S_2O_3$-Titer sehr wahrscheinlich auf die durch Hypojoditbildung vergrösserte Jodlöslichkeit zurückzuführen, während die grosse Löslichkeitsdepression, die aus dem Wert von 12·5° hervorgeht, in gutem Einklang mit den Befunden von Abegg und Riesenfeld beim Ammoniak stehen.

Löslichkeit in Gemischen.

Um zu prüfen, ob die oben für die Salzbeeinflussung der Löslichkeit als unzulänglich erkannte Anschauung der Verbindungsbildung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel in andern Fällen brauchbar sei, sind noch einige Löslichkeiten in gemischten Lösungsmitteln bestimmt worden, und zwar sowohl von H_2S wie von J_2 in Gemischen von Alkohol und Wasser und von Essigsäure und Wasser. Die Resultate enthält die folgende Tabelle 11.

Betrachtet man wieder die Lösung als eine Verbindung ihrer Komponenten, so hat man in diesem Dreikörpersystem die Möglichkeit zunächst von drei Verbindungen ins Auge zu fassen:

Tabelle 11.

Löslichkeit von H_2S in Gemischen von C_2H_5OH und H_2O bei 25°.

Mol% C_2H_5OH	Mol% H_2O	$\frac{l}{l_0}$
0·00	100	1·00
1·60	98	0·96
5·18	94·82	0·933
9·25	90·75	0·91
23·60	76·40	1·28
47·75	52·25	1·95
(100	0	nach Carius: 2·16)

Löslichkeit von H_2S in Gemischen von $CH_3COOH + H_2O$.

Mol% CH_3COOH	Mol% H_2O	
00	100	1·00
8·85	91·15	0·98
16·7	83·30	0·955
21·0	79	1·00
35·5	64·5	1·035
53·5	40·5	1·21
55·7	—	1·29
67·8	32·2	1·40
81·00	19·00	1·83
98·58	1·42	3·81

Tabelle 13.

Löslichkeit von Jod in Gemischen von $C_2H_5OH + H_2O$.

Mol% C_2H_5OH	Mol% H_2O	J_2-Normalität	$\frac{L}{l_1}$
0·0	100	0·0022	1·00
0·03	99·7	0·0024	1·09
0·06	99·4	0·0024	1·09
1·12	98·88	0·0023	1·05
1·83	98·27	0·0025	1·14
9·40	90·60	0·0059	2·68
13·48	86·52	0·0111	5·05
23·80	76·20	0·0617	28·1
50·80	49·20	0·4326	197
100	0·0	1·590	722
Mol% CH_3COOH	Mol% H_2O		
0·0	100	0·0022	
6·98	93·02	0·0049	2·23
16·40	83·60	0·0112	5·1
31·90	68·10	0·0331	15·0
55·70	44·30	0·0882	40·1
100	0	0·205	93

1. Lösungsmittel I + Gelöstes,
2. Lösungsmittel II + Gelöstes,
3. Lösungsmittel I + Lösungsmittel II,

zu welchen als komplizierend noch hinzukommen können etwaige Verbindungen, die diese drei untereinander eingehen können.

Lassen wir diese letztere Eventualität zunächst ausser Betracht, und bezeichnen wir die Löslichkeit des gelösten Stoffes im Lösungsmittel I mit l_1, die im Lösungsmittel II mit l_2, und nehmen wir weiter an, dass die Löslichkeit des gelösten Stoffes klein genug sei, dass seine Affinität die Massenwirkung bei der Verbindungsbildung von Lösungsmittel I und II nicht alteriere, so folgt daraus, dass ein Lösungsmittelgemisch von bestimmter Zusammensetzung ein Gemisch repräsentiert, das von den Mengenverhältnissen abhängige, aber für jedes solche Verhältnis bestimmte Quantitäten der drei chemischen Individuen:

freies Lösungsmittel I,
freies Lösungsmittel II, und
Lösungsmittelverbindung I + II

enthält.

Die Lösekraft des freien Lösungsmittels I ist l_1, die des Lösungsmittels II $= l_2$, die der Lösungsmittelverbindung sei vernachlässigt. Dann muss die Lösekraft einer gegebenen Mischung, die α freies Lösungsmittel I, β freies Lösungsmittel II enthält, nach der Mischungsregel betragen:

$$\frac{\alpha . l_1 + \beta . l_2}{\alpha + \beta}.$$

Die Richtigkeit der Annahme würde nun verlangen, dass für ein und dasselbe Lösungsgemisch (in dem die Werte α und β unveränderlich sein sollen) sich für verschiedene gelöste Stoffe die Lösekraft nach der gleichen Formel und mit denselben α- und β-Werten berechnen lässt, wenn man nur die für den betreffenden Stoff gültigen Grössen l_1 und l_2 einführt.

Die beiden Unbekannten α und β, die ja den Dissociationszustand der Lösungsmittelverbindung repräsentieren, kann man natürlich immer aus der Lösekraft des betreffenden Gemisches gegenüber zwei verschiedenen gelösten Stoffen bestimmen und die Richtigkeit der Voraussetzungen dadurch prüfen, dass mit den so gefundenen α- und β-Werten sich die Lösekraft dieses Gemisches auch gegen beliebige andere gelöste Stoffe berechnen lässt.

Da das Verhältnis $\frac{\alpha}{\alpha + \beta} + \frac{\beta}{\alpha + \beta}$ für ein und dasselbe Lösungs-

mittelgemisch = 1 ist, so kann man die Lösekraft für dieses Gemisch auch ausdrücken durch:

$$\gamma . l_1 + (1 - \gamma) . l_2,$$

und wie man sieht, hat man hier nur noch mit einer Unbekannten γ zu tun, die angibt, welcher Bruchteil der gesamten Lösekraft des Gemisches von dem freien Lösungsmittel l_1 herrührt. Zur Ermittlung dieser Unbekannten ist also nur eine Löslichkeitsbestimmung nötig (ausser der Kenntnis der Lösekräfte l_1 und l_2 der reinen Lösungsmittel).

Wir können also aus dem Vergleich zweier Löslichkeiten in ein und demselben Gemisch bereits ein Kriterium dafür gewinnen, ob die Voraussetzungen bei der Ableitung richtig waren.

Bemerkt sei noch, dass man als Massstab für die in freier Form vorhandenen beiden Lösungsmittel im Gemisch auch ihre Partialdrucke benutzen kann, die ja von ihrer Konzentration in der Lösung abhängig sind.

Berechnet man die γ-Werte für die obigen Messungen einerseits für H_2S, anderseits für J_2, so findet man, dass in der Tat bei den Essigsäure-Wasserlösungen eine verhältnismässig gute Übereinstimmung besteht, was jedoch bei den alkoholischen Lösungen nicht der Fall ist.

Auch die von Bodländer(4) mitgeteilten Messungen der Löslichkeiten von $NaNO_3$, $NaCl$ einerseits und Zucker anderseits in Alkohol-Wasser führen zu sehr verschiedenen γ-Werten für ein und dasselbe Lösungsgemisch, während sie für die beiden Salze befriedigend übereinstimmen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Tabelle 12.

γ-Werte für die Löslichkeit in Gemischen.

$L = \gamma l_1 + (1 - \gamma) l_2$ (l_1 = Löslichkeit in H_2O.)

Mol% CH_3COOH	$\gamma_{(H_2S)}$	$\gamma_{(J_2)}$
16·5	1·01	0·96
21	1·0	0·94
50	0·64	0·61
75	0·39	0·33

Mol% C_2H_5OH	γ_{NaNO_3}	γ_{NaCl}	γ_{Zucker}
50	0·056	0·057	0·103
74	0·26	0·22	0·49
90	0·62	0·49	0·84

Man muss allerdings bedenken, dass selbst nach der hier entwickelten Anschauung eine Übereinstimmung nur dann verlangt werden kann, wenn die Menge des gelösten Stoffes so klein ist, dass sie nicht in merkliche Konkurrenz mit den Affinitäten zwischen den beiden Lösungs-

mittelkomponenten treten kann. Diese Bedingung ist bei den stark löslichen Salzen und Zucker sicherlich nicht erfüllt, und es wäre daher von Wichtigkeit, den von Dawson (30) angegebenen sinnreichen Kunstgriff anzuwenden, statt der Löslichkeiten Verteilungen zu untersuchen, bei denen der zu verteilende Stoff in dem zu untersuchenden Lösungsmittelgemisch keine grosse Konzentration besitzt. Die Versuche Dawsons (30) selbst sind für die vorliegenden Überlegungen nicht auszubeuten, da er als gelösten Stoff ausschliesslich J_2 benutzt hat, während zur Feststellung der γ-Werte mindestens zwei gelöste Stoffe untersucht werden müssen.

Erwähnt sei jedoch, dass auch Dawson (30) auf Grund seines Versuchsmaterials zu dem qualitativen Schluss gelangt, dass die beiden Komponenten des Lösungsmittelgemisches partial miteinander in Verbindung treten. Diese Annahme allein reicht auch hin, um das Zustandekommen der Löslichkeitsminima zu erklären, wie sie von vielen Beobachtern bereits konstatiert worden sind, sowie überhaupt die Tatsache, dass fast durchweg die Lösekraft eines Lösungsmittelgemisches geringer ist, als sich nach der Mischungsregel aus der Lösekraft seiner Komponenten berechnen lässt. Das Löslichkeitsminimum würde dann diejenige Zusammensetzung des Gemisches bezeichnen, wo nach der Massenwirkung sich die grösste Menge von Lösungsmittelverbindung I + II gebildet hat, also das Minimum an freiem Lösungsmittel I und Lösungsmittel II übrig ist.

Im Einklang steht auch damit, dass die Lage des Löslichkeitsminimums nach Lubarsch (22) für die Gase O_2, H_2, CO_2 bei demselben Gehalt von 13·5 Mol% Alkohol liegen.

Das oben gefundene Minimum für die Löslichkeit von H_2S liegt offenbar ebenfalls bei ungefähr 13 Mol%.

Von Müller (21) ist auch konstatiert worden, dass das Minimum des Lösungsvermögens ungefähr mit dem Maximum der Wärmetönung beim Vermischen der Komponenten des Lösungsmittels zusammenfällt, und das spricht ebenfalls unverkennbar in dem Sinne, dass hier die grösste Menge der Verbindung der beiden Lösungsmittel sich bildet.

Dass deshalb das Lösungsmittelgemisch gerade eine rationale molekulare Zusammensetzung haben sollte, wie Müller (21) nachzuweisen sich bemüht, ist in Anbetracht des Dissociationszustandes natürlich nicht notwendig. Dass beim Jod in Alkohol-Wasser und in Essigsäure-Wasser kein Minimum der Löslichkeit eintritt, erklärt sich offenbar aus der grossen Löslichkeitsverschiedenheit in den beiden Komponenten; denn wie sich auch rechnerisch leicht ersehen lässt, muss sich das Minimum

am meisten ausprägen, wenn die beiden Löslichkeiten l_1 und l_2 einander gleich sind, und es muss verschwinden, wenn die eine Löslichkeit im Vergleich zur andern sehr gross wird. Das letztere trifft aber für das Jod zu.

Das Bestehen eines Löslichkeitsminimums für H_2S lässt sich übrigens auch für Glycerin-Wassermischungen konstatieren, denn wie Tabelle 4 zeigt, ist die Löslichkeit l_2 von H_2S in Glycerin gleich dem 0·86fachen der Löslichkeit l_1 von H_2S in Wasser.

Nach Lapage (31) hat ein Gemisch von gleichen Teilen Glycerin und Wasser nur die Lösekraft $0{\cdot}60 \times l_1$ gegenüber H_2S.

Was die Jodlöslichkeiten in Gemischen betrifft, so sei ausser auf die Arbeit von Dawson (30) noch auf die von Bruner (9) hingewiesen. Beim Vergleich der Löslichkeitskurve des Jods einerseits in Alkohol-Wasser, anderseits in Essigsäure-Wasser, fällt es auf, dass, vom Wasser ausgehend, bei Alkoholzusatz die J_2-Löslichkeit zunächst fast gar nicht wächst, während sie bei Essigsäurezusatz erheblich schneller ansteigt, so dass z. B. bei 2 Mol% Essigsäure die Löslichkeit erheblich grösser ist als bei dem gleichen Prozentgehalt Alkohol. Bei ungefähr 7 Mol% werden die Löslichkeiten gleich und steigen dann beim Alkohol erheblich höher als bei der Essigsäure. Qualitativ lässt sich dieses Verhalten wohl dadurch erklären, dass der Alkohol zunächst sehr vollständig mit dem Wasser in Verbindung tritt und daher nur sehr wenig von seiner eigenen Lösekraft betätigen kann, während bei Essigsäure die Affinität zum Wasser wahrscheinlich geringer ist, und daher sehr bald merkliche Mengen freier Essigsäure übrig bleiben, deren Lösungsvermögen auf das Jod zum Ausdruck kommt.

Diese Erklärungsweise steht jedenfalls in gutem Einklang mit den andern Kriterien bei Mischungen von Wasser und Alkohol, die stets auf eine erhebliche Reaktion zwischen beiden hindeuten. Beim Vergleich der H_2S-Löslichkeiten in den beiden Gemischen tritt ebenfalls, wenn auch in viel weniger ausgeprägtem Masse, die Tatsache hervor, dass das höhere Lösungsvermögen des Zusatzes zum Wasser im Falle Alkohol sich erst später geltend macht, als im Falle Essigsäure. Übrigens deutet bei der Jodlöslichkeit in Alkohol alles darauf hin, dass wegen ihrer auffallenden Grösse im Vergleich zu Wasser und selbst zu Essigsäure hier die Lösung zum überwiegenden Teil in der Bildung einer Verbindung besteht, wie auch vielfach (29), z. B. neuerdings von Lachman (32), bereits wahrscheinlich gehalten.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können folgendermassen angegeben werden:

1. Dampfdruckmessungen von H_2S aus salzhaltigen wässrigen Lösungen wurden nach dynamischer Methode ausgeführt, wobei einige gastechnische Kunstgriffe zur Anwendung kamen.

2. Löslichkeiten von H_2S in einer grössern Zahl von Salzlösungen wurden gemessen, und ihre Übereinstimmung mit den Resultaten von 1. ergab gute Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für H_2S in diesen Lösungen.

3. Die in 1. und 2. untersuchten Salzlösungen wurden auch auf ihr Lösungsvermögen für J_2 und Br_2 geprüft, und die bezüglich des Einflusses der verschiedenen Salze und ihrer Konzentration gewonnenen Resultate mit frühern Ergebnissen verglichen.

4. Einige Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitsbeeinflussungen wurden bestimmt, aus denen hervorgeht, dass auch trotz chemischer Wechselwirkung der Temperaturkoeffizient verschwindend sein kann.

5. Es wurden einige Löslichkeiten von H_2S und von J_2 in Gemischen von Essigsäure-Wasser und Alkohol-Wasser bestimmt und die Resultate mit den Konsequenzen einer chemischen Lösungstheorie verglichen, wobei in einigen Fällen Übereinstimmung, in andern starke Abweichungen konstatiert wurden.

Ich ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Herrn Prof. Abegg für die Anregung zu dieser Arbeit, wie insbesondere für seine Hilfe bei der experimentellen Ausführung und für die im wesentlichen von ihm herrührenden theoretischen Überlegungen meinen wärmsten Dank abzustatten.

Litteratur.

(1) Setschenow, Diese Zeitschr. 4, 117 (1889).
(2) Nernst, „ „ 4, 372 (1889).
(3) Le Blanc und Noyes, „ „ 6, 401 (1890).
(4) Bodländer, „ „ 7, 308 (1891).
(5) Gordon, „ „ 18, 1 (1895).
(6) Jahn, „ „ 18, 8 (1895).
(7) Jakowkin, „ „ 20, 38 (1896).
(8) Roth, „ „ 24, 114 (1897).
(9) Bruner, „ „ 26, 145 (1898).
(10) Bigelow, „ „ 26, 493 (1898).
(11) Jakowkin, „ „ 29, 626 (1899).

(12) Euler, Diese Zeitschr. **31**, 360 (1899).
(13) Gahl, „ „ **33**, 178 (1900).
(14) Rothmund, „ „ **33**, 401 (1900).
(15) Braun, „ „ **33**, 721 (1900).
(16) Just, „ „ **37**, 342 (1901).
(17) Whatmough, „ „ **39**, 129 (1902).
(18) Abegg und Riesenfeld, „ „ **40**, 84 (1902).
(19) Skirrow, „ „ **41**, 139 (1902).
(20) Fox, „ „ **41**, 458 (1902).
(21) Müller, Wied. Ann. **37**, 24 (1889).
(22) Lubarsch, „ „ **37**, 524 (1889).
(23) Steiner, „ „ **52**, 275 (1894).
(24) Wells und Wheeler, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **1**, 85 (1892).
(25) Gaus, „ „ „ **25**, 236 (1900).
(26) Julius Meyer, „ „ „ **30**, 113 (1902).
(27) Konowalow, Chem. Centralblatt 1900, I, 646. 938 (1900).
(28) Rothmund und Wilsmore, Diese Zeitschr. **40**, 611 (1902).
(29) Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 677 (1901).
(30) Dawson, Trans. Chem. Soc. **81**, 1086 (1902).
(31) Comey, Diction of Solubil. S. 177
(32) Lachman, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 50 (1903).
(33) W. Biltz, Diese Zeitschr. **43**, 41 (1903).

Breslau, Ende März 1903.
Physik.-chem. Abteilung des Chem. Universitätslaboratoriums.

Lebenslauf.

Der Verfasser wurde in Cleveland (Ohio U. S. A.) geboren, wo er die Volksschule, später die „High School“ besuchte, deren Abschluss er in Chicago erreichte. Dann studierte er sechs Semester an der Universität Michigan und promovierte zum „Bachelor of Philosophy“. Hiernach war er als analytischer Chemiker beschäftigt, dann als Assistent für anorganische Chemie an der Princeton Universität; während dieser Zeit erwarb er den Grad M. S. und veröffentlichte folgende Artikel:

„Preservation of Alkali Solution“ Princeton Bulletin 1898,
„Determination of Arsenic“ Princeton Bulletin 1899,
„Über die Darstellung einiger Sulfoxyarseniate“ Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXXIV, Heft 11 (1901).

Im Oktober 1901 siedelte er an die Universität Breslau über, wo er sich besonders dem Studium der physikalischen Chemie widmete. Die als Dissertation beiliegende Arbeit wurde im Oktober 1901 begonnen und im Februar 1903 abgeschlossen. Am 15. Juli bestand er das Examen rigorosum.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen folgender Professoren:

Abegg, Campbell, Carhart, Frech, Ladenburg, Loomis, Magie, Macbay, Pettee, Russell, Standish.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Annahme, dass jede Reaktion das Vorhandensein von Ionen voraussetzt, ist sehr wahrscheinlich.

2. Zur Erforschung der Konstitution anorganischer Verbindungen ist die physikalische Chemie unentbehrlich.

3. Der molekulare Zustand von Stoffen in fester Form lässt sich heute noch nicht entscheiden.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.